

**RECOVERY OF MICROSPHERICAL SILICONE RESIN PARTICLE**

Patent Number: JP4202227  
Publication date: 1992-07-23  
Inventor(s): KIKUCHI SHINTARO; others: 03  
Applicant(s):: TONEN CORP  
Requested Patent: ☒ JP4202227  
Application Number: JP19900325539 19901129  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08J3/16  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To recover microspherical silicone resin particles of the submicron order at good efficiency within a short time by irradiating a suspension of microspherical silicone resin particles in a dispersing medium with ultrasonic waves and filtering the suspension.

**CONSTITUTION:** A curable silicone composition (A) comprising a mixture of polysiloxanes is emulsified in 10-1 pt. wt., per pt. wt. component A, dispersing medium (B) (e.g. water) at 10 to 90 deg.C in the presence of a surfactant and cured by, for example, keeping at 20-300 deg.C for 1 min-48hr or irradiation with far infrared rays to obtain a suspension of microspherical silicone resin particles in component B. This suspension is irradiated with ultrasonic waves of a power of 35-1200W, an oscillation frequency of 45-15KHz and an oscillation amplitude of 5-80um at an average feed rate of 200-1000ml/min and filtered to obtain the title particles.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

S-ving  
2 Si-H

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-202227

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 J 3/16  
// C 08 L 83:00

識別記号

CFH

庁内整理番号

7918-4F

⑬ 公開 平成4年(1992)7月23日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 球状シリコーン樹脂微粒子の回収方法

⑰ 特 願 平2-325539

⑱ 出 願 平2(1990)11月29日

⑲ 発 明 者	菊 地 慎 太 郎	埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1-4-6
⑲ 発 明 者	池 田 得 三	埼玉県入間郡大井町緑ヶ丘 2-11-16
⑲ 発 明 者	佐 藤 隆 二	埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡 1-4-6
⑲ 発 明 者	奥 村 義 治	東京都新宿区下落合 3-6-29-112
⑲ 出 願 人	東 燃 株 式 会 社	東京都千代田区一ツ橋 1 丁目 1 番 1 号
⑲ 復 代 理 人	弁 理 士 松 井 光 夫	

日 月 年 日 時 分

# 1. 発明の名称

球状シリコーン樹脂微粒子の回収方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 球状シリコーン樹脂微粒子が分散媒中に分散している懸濁液から、球状シリコーン樹脂微粒子を回収する方法において、

該懸濁液に超音波照射した後、濾過することを中心とする方法。

(2) 該懸濁液のpHを9以上にしてから超音波照射する、請求項1記載の方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、球状シリコーン樹脂微粒子懸濁液から球状シリコーン樹脂微粒子を短時間に収率良く回収する方法に関する。

(従来の技術および発明が解決しようとする課題)

シリコーン樹脂微粒子は、弾性、滑り性、耐熱性、撥水性、耐薬品性、電気特性および球状単分

散による粉体特性等の性質に優れているため、各種合成樹脂フィルムおよび成形品、インキ、トナー、機能性塗料、化粧品、半導体封止剤等の充填物に利用される。

従来、シリコーン樹脂微粒子の製造法は知られている。例えば特開昭62-243621号公報には、液状シリコーンゴム組成物を界面活性剤を用いて水性エマルジョン化し、この水性エマルジョンを加温水中に分散させて硬化する方法が開示されている。ところが、この様にして得られた微粒子の懸濁液は、通常の回収方法、例えば濾過で回収しようとする、粒子が微細なため、濾過できないか、または濾過効率が悪い。よって、このような微細な粒子を短時間で効率良く分離回収することは困難であった。

そこで、特開昭62-257939号公報には、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を界面活性剤と共にエマルジョン化し、このエマルジョンを硬化後噴霧乾燥するか、あるいは噴霧乾燥しながら硬化させて、粒径20μm以下の粒子を得る方法が記載

されている。この噴霧乾燥はサブミクロンレベルの微粒子を回収するのに用いられる慣用の方法であるが、この場合、加熱中にエマルジョンが不安定になり、硬化槽や噴霧乾燥機の内壁などに組成物が付着してしまったり、粒子同士が凝集融着して巨大化してしまうため、サブミクロンレベルのシリコーン樹脂微粒子を収率良く得られないといった不都合があった。

そこで本発明は、サブミクロンレベルのシリコーン樹脂微粒子を短時間で効率良く回収する方法を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明は、球状シリコーン樹脂微粒子が分散媒中に分散している懸濁液から、球状シリコーン樹脂微粒子を回収する方法において、該懸濁液に超音波照射した後、濾過することの特徴とする。

本発明で使用するシリコーン樹脂微粒子の懸濁液は、例えば以下のようにして製造することができる。すなわち、硬化性シリコーン組成物を、分

を熟成させたもの、または塩化白金酸とアルデヒド、オレフィン、アルケニルシロキサン、ジケトンなどとの錯体、白金黒、白金を担体に担持させたものなどが挙げられる。

また、縮合反応型のシリコーン樹脂の微粒子を製造する場合には、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有するオルガノポリシロキサン、および1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含む。このとき、さらに縮合反応触媒を含むことができる。そのような縮合反応触媒としては、有機酸金属塩、例えばジブチルチンジオクテート、ラウリン酸鉛、チタン酸エステル等が挙げられる。

使用する分散媒としては、水が主として使用されるが、水とアルコールなどの有機溶媒（ただし、シリコーンを溶解しない）との混合物またはこのような有機溶媒を用いることもできる。分散媒は、硬化性シリコーン組成物1重量部に対して10～1重量部の量で使用するのが好ましい。また、使用

分散媒中で界面活性剤の存在下にエマルジョン化し、次いで硬化させることによって得られる。

ここで使用する硬化性シリコーン組成物とは、目的とするシリコーン樹脂の微粒子を製造するための原料となるポリシロキサン類の混合物をいい、任意的にポリシロキサン類を溶解する有機溶媒を含むことも可能である。付加反応硬化型、縮合反応硬化型等によって、使用するポリシロキサン類を適宜選択する。例えば付加反応硬化型のシリコーン樹脂の微粒子を製造する場合には、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン（例えば分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたポリビニルシロキサン）、および1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含む。このとき付加反応触媒として白金系硬化触媒をさらに含むことができる。使用する白金系触媒としては、例えば塩化白金酸もしくはこれをアルコール、ケトンなどの溶媒に溶解させた塩化白金酸溶液またはこの溶液

する界面活性剤は公知のアニオン系、カチオン系およびノニオン系界面活性剤が使用できる。例えば、アニオン系界面活性剤としては、アルキルアリアルスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩、ポリオキシエチレンモノアルキルエーテルの硫酸エステル、アルキルリン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等が挙げられる。また、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシメチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレントリメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル（ラウリン酸エステル、ステアリン酸エステル等）；ポリオキシアルキレン鎖およびポリシロキサン鎖を含むシリコーン系界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、2種類以上混合して用いても良い。

さらに、上記の硬化性シリコーン組成物、分散媒および界面活性剤からなる混合物に、必要に応じて、エマルジョンの硬化を抑制するため、硬化抑制剤として、アセチレン系化合物、ヒドラジン類、トリアゾール類、ホスフィン類、メルカプタ

ン等を加えても良い。また耐熱剤、難燃剤、可塑剤等を添加することもできる。

エマルション化は、慣用の乳化機、例えばホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル等、また、超音波装置、マイクロフルイダイゼーション等の公知の方法が使用できる。好ましいエマルジョン化の方法は、超音波処理工程およびマイクロフルイダイゼーション工程を組合せた方法である。この方法を用いると、狭い粒径分布を有する微粒子が得られる。また、この超音波処理工程およびマイクロフルイダイゼーション工程を行う前に、任意的に、ホモミキサー等の公知の乳化機を使用してプレエマルション化すると、より微細な粒子が得られるので特に好ましい。

超音波処理には、好ましくは出力50～1200W、発振周波数28～15KHzおよび発振振幅10～80 $\mu$ m、さらに好ましくは出力300～1200W、発振周波数20～15KHz、発振振幅20～50 $\mu$ mの高出力超音波発振性能を有する装置を使用する。超音波処理方法は特に限定されないが、円柱形発振

チップの先端から超音波が発生するものを使用するのが好ましい。例えば、超音波を効果的に照射するために、音響的に隔壁体になるように肉厚の構造で、発振チップを包囲する照射壁を有するホルダーを使用して、シリコン組成物を供給する方法が好ましく挙げられる。その際、供給平均速度は20～1000 ml/分であり、好ましくは40～800 ml/分である。1000 ml/分を超えるとエマルション化が効率よく進まず、20 ml/分より低いと発熱が激しくなるので、微粒化の前に硬化してしまう。簡易的には、慣用のビーカーに界面活性剤を含む分散媒を入れ、そこに上記した円柱形発振チップを入れて、超音波を照射しながら硬化性シリコン組成物を投入する方法も使用できる。超音波処理工程は、単独の装置での処理でも良く、また2つ以上の装置を組合せた多連式の処理でもよい。多連式にすることにより、処理量を増大させることができる。

次にマイクロフルイダイゼーション工程について説明する。マイクロフルイダイゼーションとは、

複数の高圧流体を衝突区域で衝突させて液/液分散する方法を意味する。そのような方法を実施するには、例えば高圧ホモジナイザーといわれる公知の装置が使用でき、具体的には、マイクロフルイデックスコーポレーション社製のマイクロフルイダイザー（商標）が挙げられる。供給速度は、20～1000 ml/分であり、好ましくは40～800 ml/分である。マイクロフルイダイゼーション工程もまた、2回以上組合せることが可能である。

上記した超音波処理工程およびマイクロフルイダイゼーション工程は、その順序を逆にすることも可能である。

上記のエマルション化の際の液温は通常 -10℃～90℃、好ましくは0～40℃である。-10℃未満では、混合物の粘度が高くなり過ぎる傾向があり、一方、90℃より高いとエマルション化の際に硬化反応が進行して、微小なシリコン樹脂を得ることが困難となる傾向がある。

先に述べた硬化性シリコン組成物に反応触媒を含まなかった場合には、ここで得られたエマル

ションに触媒を添加した後、次の硬化の工程を行う。

硬化は公知の方法を用いることができ、例えば20～300℃の温度で1分間～48時間保持する、遠赤外線照射する等により行う。

本発明においては、このようにして製造された球状シリコン樹脂微粒子の懸濁液から球状シリコン樹脂微粒子を回収する際に、該懸濁液に超音波照射した後、濾過することの特徴とするものである。

超音波照射は、先にエマルション化において述べた超音波処理装置を使用できる。通常、出力は35～1200W、発振周波数は45～15KHz、発振振幅は5～80 $\mu$ mであり、好ましくは出力300～1200W、発振周波数20～15KHz、発振振幅20～80 $\mu$ mである。供給平均速度は、通常200～1000 ml/分であり、好ましくは400～800 ml/分である。超音波照射時の温度は特に限定されず、特に加熱を必要としない。

また、上記の超音波照射の前に、球状シリコ

ン樹脂微粒子の懸濁液のpHを9以上、より好ましくは10~13にしておく、粒子同志の凝集がより促進されるので好ましい。懸濁液のpHを上記のようにするにはアルカリ性化合物を添加すれば良い。そのようなアルカリ性化合物としては、例えばアンモニア；モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン等のアミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、ナトリウムメトキシド、カリウムブトキシド、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ金属水酸化物等の無機または有機アルカリ化合物等が挙げられ、好ましくはアンモニアである。このような化合物を添加すると、粒子表面に吸着していた界面活性剤が脱離しやすくなり、粒子同志の凝集が促進されるものと考えられる。

本発明では次に、これを濾過する。濾過は一般的な5Aレベルの濾紙（孔径20~25μm程度）で行うことができ、また、一般的な濾過器が使用で

きる。

このようにして回収した微粒子を乾燥すると、顆粒状微粒子が得られる。この顆粒状微粒子は、遠心式粉碎機等の一般的な粉碎機を用いて、容易にサブミクロンレベルの微粒子に再分散することができる。

#### (作用)

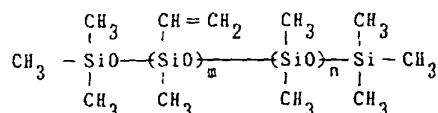
懸濁液に超音波照射すると、微粒子の分散状態がくずれ、粒子同志が弱い力で凝集するので、短時間での通常の濾過が可能となるものと考えられる。したがって、濾過効率を上げることができ、効率良くサブミクロンレベルの微粒子を回収できる。しかも、懸濁液に、分散を破壊するための他の添加剤等を加えることがないので、粒子がこれらの添加剤で汚染されることもなく、また操作性も良い。

#### (実施例)

以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

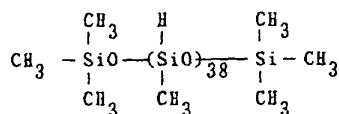
平均組成が、次式：



( $m+n=49$ 、ビニル基含有量7.2重量%)

で表されるポリビニルシロキサン100gに、白金・ビニルシロキサン錯体のベンゼン溶液2.2g（白金含有量 $4.3 \times 10^{-5}$ モル/g）を添加し、混合した（これを混合物Aとする）。

次に、上記と同じポリビニルシロキサン50gおよび、平均組成が次式：



（ケイ素原子結合水素原子含有量1.5重量%）

で表されるポリハイドロジェンシロキサン50gを混合した（これを混合物Bとする）。

この混合物AおよびBを、氷冷下に均一に混合した。次いでこの混合物200gを、アニオン系界面活性剤ネオゲンR（商標、第一工業製薬製、ア

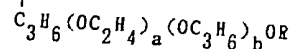
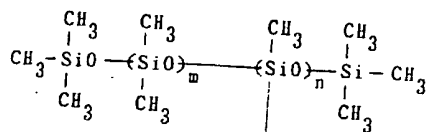
ルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）10gとイオン交換水2000gとの混合物に添加し、ホモジナイザーで1分間混合した。

次にこれを、循環式超音波ホモジナイザー（日本精機製作所製、RUS-600THV型、出力600W、発振周波数20KHz、発振振幅40μm）を用いて、室温にて供給速度200ml/分で超音波照射をし、続いてマイクロフルイダイザー（商標、マイクロフルイデックスコーポレーション製、M-110H型）を用いて、200ml/分の供給速度で室温にて攪拌することにより、エマルション化を行った。このエマルションをレーザー回折法により平均粒径を測定したところ、0.19μmであり、粒径分布は0.10~0.25μmであった。

このエマルションを室温で24時間静置することによって硬化させた。

次に、この懸濁液を、上記と同様の循環式超音波ホモジナイザーを用いて、供給速度400ml/分で超音波照射を行ったところ、分散していた粒子が分離してきた。次にこれをJIS規格5A（孔

製造し、硬化させた。



次いで、この懸濁液に28重量%のアンモニア水溶液10 mlを添加してから、実施例1と同一の条件で懸濁液を超音波照射した後、濾過したところ、濾液は透明であり、微粒子の混入はなかった。分散媒から分離した微粒子を実施例1と同様にして乾燥して、190 gの顆粒状粒子を得た。これは理論収量の95%に相当する。実施例1と同様にして粉碎して得られた再分散微粒子をSEMで観察したところ、ほとんどの粒子は球状で分散していた。また、平均粒径は0.4 μm、粒径分布は0.3~0.5 μmであった。

#### 比較例

実施例1と同様にしてシリコーン樹脂微粒子のエマルションを得、次いで硬化して得られた懸濁

径20~25 μm)の濾紙を用いて濾過し、微粒子を分散媒より分離した。濾液を観察したところ、無色透明で、微粒子の混入はほとんど無かった。

分離した微粒子を100℃の乾燥機で10時間乾燥したところ、180 gの顆粒状微粒子が得られた。この収量は、原料を基準にした理論収量の90%に相当した。この顆粒状微粒子は、遠心式粉碎機(日本精機製作所製、ZM-1型)を用いて、10,000rpmで30秒間粉碎することにより、容易に微粒子に再分散できた。得られた微粒子を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、ほとんどの粒子は球状で分散していた。また、平均粒径は0.2 μm、粒径分布は0.1~0.3 μmであり、これはエマルション段階での平均粒径および粒径分布とほとんど一致していた。

#### 実施例2

界面活性剤レオドールTW-L120の代わりに、シリコーン系界面活性剤SILWET L-7002(商標、日本ユニカー製、下記式の構造を有する)を使用した以外は実施例1と同様にしてエマルションを

液に、超音波照射しなかった以外は実施例1と同様にして微粒子を回収する操作を行うべく試みた。しかし、濾過の段階で、実施例1と同一の濾紙ではほとんど微粒子を分離できなかったため、さらに目の小さいJIS規格5C(孔径2.5 μm)の濾紙で濾過を試みたが、ほとんどの粒子が濾紙を通過してしまい、微粒子を回収することはできなかった。

(発明の効果)

本発明によれば、シリコーン樹脂微粒子の懸濁液から、短時間で効率良くシリコーン樹脂微粒子を回収することができる。

代理人：久保田 耕平

復代理人：松井 光夫

